

Patent & Utility Model Concordance

MENU **SEARCH** **NEWS** **HELP**

Document Number list

	1	2	3	4	5
Application Number	51-149434(1976)				
Unexamined Publication Number	JP,53-074572,A(1978)				
Examined Publication Number	JP,59-036939,B(1984)				
Registration Number	JP,1258237,B				

Please choose a Kind code with Display Type.

Kind code Display Type

Porous aromatic polymer films prodn. - from coacervation compsns. of the polymers and solns. comprising solvents and non-solvents for the polymers

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 53074572	A	19780703				197832	B
JP 84036939	B	19840906				198440	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 76149434 A (19761214)

Abstract:

JP 53074572 A

Porous films are produced from coacervation (deposit, liquid) compsns. comprising heat-resistant aromatic polymers and solns. comprising solvents for the polymers and non-solvents for the polymers, the non-solvents being inert to the solvents and soluble in the rich solvents in the wt. ratio 100/0-70/30. The coacervation compsns. are extruded into a hot draft atmosphere (80-400 degrees C) or a coagulation bath to form films.

The concns. of the aromatic polymers are 5-40 wt.% of the solvents. The aromatic polymers have a main chain comprising mainly aromatic rings and softening pts. >150 degrees C, pref. >250 degrees C and are stable when used in the air at >150 degrees C for long periods. Preferred aromatic polymers contain >50 mole % aromatic polyamides. The solvents include, e.g. N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl-2-pyrrolidone. The non-solvents include, e.g. water, methyl alcohol, ethyl alcohol, ethylene glycol, diethyl ether.

The porous films have excellent heat resistance, chemical resistance, dynamic properties, and dimensional stability. The films are used as separators for batteries and as membranes for electrodialysis.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2044366

(9) 日本国特許庁 (JP) (10) 特許出願公告

(11) 特許公報 (B2) 昭59-36939

(5) Int.Cl.³ C 08 J 9/28 認別記号 H 01 M 2/16 庁内整理番号 6670-4F 7268-5H (20)(4)公告 昭和59年(1984)9月6日
 発明の数 1

(全 7 頁)

1

2

(12) 多孔性フィルムの製造方法

(13) 特 願 昭51-149434
 (14) 出 願 昭51(1976)12月14日
 (15) 公 開 昭53-74572
 (16) (17) 昭53(1978)7月3日
 (18) 発明者 佐藤 栄二
 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化
 成工業株式会社内
 (19) 発明者 花田 義昭
 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化
 成工業株式会社内
 (20) 発明者 佐藤 英男
 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化
 成工業株式会社内
 (21) 出願人 旭化成工業株式会社
 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(18) 特許請求の範囲

1 耐熱性を有する芳香族重合体と、この重合体に対する良溶媒と良溶媒に対して不活性かつ、相溶液であつてこの重合体に対する非溶媒の比が 100/0~70/30(重量比)である耐熱性を有する芳香族重合体のコアセルベイション(析・液)組成物を成膜することを特徴とする多孔性フィルムの製造方法。

2 特許請求の範囲第1項において、耐熱性を有する芳香族重合体の濃度は、良溶媒に対して5~40重量%であることを特徴とする多孔性フィルムの製造方法。

3 特許請求の範囲第1項において、耐熱性を有する芳香族系重合体構成単位の少くとも50モルパーセント以上が芳香族ポリアミドであることを特徴とする多孔性フィルムの製造方法。

4 特許請求の範囲第1項において、コアセルベイション(析・液)組成物の一成分として、耐熱性を有する芳香族重合体を5重量%以上溶解する

アミド系溶媒を含むことを特徴とする多孔性フィルムの製造方法。

5 特許請求の範囲第1項において、コアセルベイション(析・液)組成物の一成分として過硫酸を含むことを特徴とする多孔性フィルムの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、多孔性フィルムの製造方法に関する。更に詳しくは、特に電池用セパレーター膜として有用な、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性にすぐれ、かつ、内部抵抗の小さい多孔性フィルムの製造方法に関する。

従来、電池用セパレーター素材としては、木材、多孔性エポナイト板等が利用されていたが、耐薬品性に劣り、またセパレーターとして目的を達成する為には数々の厚みを必要とし、電池が大型化する等の欠点を有していた。これらの欠点を補うものとしては、セロファン、ナイロン不織布、あるいは、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン系の樹脂の使用が提案されて来た。近年電気機器の革新などに伴つて、充放電効率の高い高性能電池、例えばニッケルーカドミウム系、又は酸化銀-亜鉛系などの所謂アルカリ電池の要求が高まりつつある。それと伴つて、鉛電池等の比較的緩和な条件で使用されて来た従来のセパレーター素材では、耐薬品性、耐熱性、又は寸法安定性などが不充分であり、高性能電池本来の特性を充分に發揮できないという欠点が指摘された。

一方、最近、合成重合体、特に芳香族系重合体は、耐熱性、耐薬品性又は力学的性質にすぐれ、かつ、電気的特性にもすぐれている為電気関係分野の材料素材としての用途開発が盛んに行われ、これらの所謂芳香族系重合体のシート状物をこのようなセパレーター膜として使用する試みがなされている。

しかしながら、かかる重合体は、一般の有機溶剤に対しては難溶性であり、また重合体自体が不

触性である為、電池用セパレーターあるいはその他の均一な多孔性を必要とする透析膜等々への成型が極めて困難であるという欠点を有していた。

本発明者は、かかる欠点のない均一多孔性であり、耐熱性、耐药品性にすぐれ、かつ、力学的性質にすぐれた多孔性フィルムを得る為、鋭意研究を進めた結果、耐熱性を有する芳香族系重合体を特定の溶媒条件からなる組成物とした場合にのみコアセルベーション(析・液)を形成し、この組成物を成膜化することによつて目的を達成することを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、耐熱性を有する芳香族重合体のコアセルベーション(析・液)組成物を成膜することを特徴とする多孔性フィルムの製造方法である。

コアセルベーション(析・液)とは、化学大辞典(共立出版KK発行)第3巻第474475ページの「コアセルベーション」の項にも記載されているように、親液コロイド特に高分子溶液がいろいろな条件のもとでコロイドに富む液相とコロイドに乏しい液相との二つの相に分離する現象がみられ、この現象をいうものである。

本発明において、この組成物は、フィルム成形時以前にコアセルベーション(析・液)化されている為、ミクロ的に重合体濃度の違う2液相を呈しており、成型、脱溶媒工程によつてもその状態を保持したままで進行する。従がつて、従来のように成型時に発生するフィルム表面と内部との空孔率の相違を生じることはない。

また、多量の無機塩を導入しておき、のちにその塩類を抜き出す方法のように、電気的性質に影響を及ぼす塩の残存することなく、極めて均一性にすぐれた多孔性フィルムを得ることが出来る。

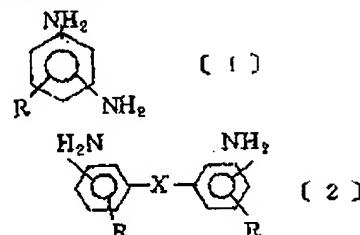
このようにして得られたフィルムは、その均一性に基づく極めてすぐれた力学的性質及び寸法安定性を示す。更に、本発明方法は空孔率又は孔径か、コアセルベーション組成物中の成分の割合又は種類を変えることによつて容易に変えることが出来るという大きな利点をもつている。

本発明において耐熱性を有する芳香族系重合体とは、主鎖のかなりの部分が芳香環よりなり、少くとも150°C以上、好ましくは250°C以上の軟化点を有し、少くとも150°C以上、好ましく

は180°C以上の温度に空気中で長時間使用しても大きな物性の変化を生じない重合体を意味する。かかる重合体としては、例えば次のようなものがあげられる。

5 芳香族ポリアミド

① 芳香族環を有するジカルボン酸の好適には酸ハライド等の高活性誘導体と芳香族環を有するジアミンとから得られる芳香族ポリアミド。芳香族ジアミンとしては、下式(1)及び(2)で表わされる芳香族ジアミン、例えばメタフニレンジアミン、パラフニレンジアミン、トリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルファン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等があげられる。



(但し、式(1)、(2)中、Rは水素、炭素数1～5の低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基あるいはハロゲン原子である。Xは-CH2-, -O-, -CO-, -SO2-, -S-である。)

また芳香族環を有するジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸又はこれらの枝置換誘導体等があげられる。これらの芳香族ジアミン又は芳香族二塩基酸ジハライド等は、夫々1種のみからなる場合は勿論、2種以上の混合物であつても良い。

② 芳香族環を有するアミノカルボン酸を、好適には活性化して縮合した芳香族ポリアミド。例えばアミノカルボン酸としては、パラあるいはメタアミノ安息香酸、パラアミノメチル安息香酸を使用した1種のみからのホモポリマーであつても良く、2種以上のアミノカルボン酸の共重合ポリマーであつても良い。

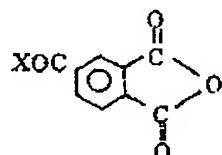
③ 前記①②を共重合した芳香族ポリアミド。代表的なものとして、例えばメタフニレンジアミン、イソフタル酸ジクロライド、パラアミノ安息香酸クロライド塩酸塩の3成分からなるポ

リアミド等があげられる。

2. 含窒素ポリ複素環状化合物

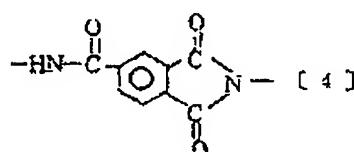
① 芳香族ポリアミドイミド

1-①における芳香族ジアミンと、下式[3]であらわされる芳香族三塩基酸の高活性誘導体との反応により得られる式[4]で表わされる単位を有する芳香族ポリアミドイミド。芳香族三塩基酸としては例えばトリメリット酸無水物があげられる。



[3]

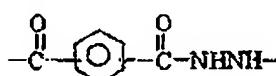
(但し式[3]中Xはハロゲン原子である。)



[4]

② 芳香族ポリアミドヒドラジド。

例えば、テレフタル酸あるいはイソフタル酸等の芳香族二塩基酸シヒドラジドと、芳香族二塩基酸ジハライドとの縮合反応によつて得られる式[5]の構造単位を有するポリアミドヒドラジド。これらはメチル基、アルコキシル基、ハロゲン原子等の不活性の置換基を有しても差し支えない。



[5]

③ 芳香族ポリイミド

例えばピロメリット酸二無水物で代表される芳香族テトラカルボン酸二無水物と、前記1-①であげられた芳香族ジアミンとから得られる芳香族ポリイミド。

④. その他芳香族ポリベンツイミダゾール、ポリベンツオキサゾール、ポリベンツチアゾール等夫々対応する原料（モノマー）から溶液重合法によつて得られる含窒素ポリ複素環状化合物等があげられるが、ここに記述された以外の芳香族系重合体であつても差し支えない。殊に重合体構成単位の少くとも50モル%以上が芳香族

ポリアミドであるものが多孔性フィルムとして良好である。

本発明において、耐熱性を有する芳香族重合体のコアセルベーション組成物は、耐熱性を有する芳香族重合体と、この重合体に対する良溶媒と良溶媒に対して不活性かつ相溶性であつてこの重合体に対する非溶媒の比が100/0~70/30（重量比）の範囲内である溶液とからなる。コアセルベーションを形成する為の良溶媒と非溶媒の比は、耐熱性を有する芳香族重合体の種類、良溶媒に対する濃度または溶液の組み合せにより異なる為、夫々の場合に応じて実験的に決める必要がある。

但し、溶液中の非溶媒が30重量%を超えると耐熱性を有する芳香族重合体は完全に凝集沈殿してしまい、薄膜状に成膜できない。

本発明において、これらの耐熱性を有する芳香族系重合体を溶解する溶媒（良溶媒）としては、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチルピロリジン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリニアミド等いわゆるアミド系溶媒又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶媒は単独で使用されることは勿論、2種以上の混合物であつても良いし、必要に応じて溶解性を向上させる為に例えば塩化リチウム、塩化カルシウム、あるいは塩化マグネシウム等の少量の無機塩を添加しても良い。更にこれらの有機溶媒のほかに、この重合体を溶解する溶媒として濃硫酸も本発明法においては極めて有効である。

本発明においてこの重合体を実質的に溶解しない非溶媒とは、室温下でこの重合体を2重量パーセント以上溶解しない溶媒であつて、前記この重合体を溶解し得る溶媒に対して相溶性かつこの溶媒と混合した場合に化学反応を起こさない（不活性）ものであればよく、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の1価アルコール類、エチレングリコール、ブロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム等のハログン化炭化水素類、酢酸エチルなどのエスチル類等があげられるが、ここに例示したものに限られる

ものではない。但しこの重合体を溶解しうる溶媒が濃硫酸である場合には非溶媒としては水が望ましい。

本目的を達成する為に、コアセルベーション（析・液）化しうる組成物溶液を調整するには、この重合体を溶解し得る溶媒に溶解したのち、非溶媒を加える方法、溶媒と非溶媒との混合溶媒に溶解する方法、又はアミド系溶媒中で溶液重合法を行つて得られた重合体溶液そのまま若しくは希釈、濃縮、中和などの処理をほどこして得られる溶液に、非溶媒を加える等いずれの方法でも良い。この重合体の濃度は、重合体の構造又は溶媒の種類、組合せ等により異なるが、溶解しうる溶媒に對して、5～40重量パーセントが好ましい。また重合体の種類、溶媒の種類又はこれらの組合せによつてある特定な場合には、物理的条件のみを変えることによつて、非溶媒を加えることなしにコアセルベーション（析・液）化しうることもあり、この場合も本発明中に含まれる。例えば、重合体としてポリメタフェニレンイソフタルアミド、4-4'-(ジアミノジエニルメタンとイソフタル酸ジクロライドから得られるポリアミド若しくはこれらの芳香族ジアミン成分、芳香族二塩基酸成分の一部を夫々他の芳香族ジアミン他の芳香族族二塩基酸成分に加えた共重合体等をN-メチル-2-ピロリドンに50℃以上の濃度で溶解したのち、室温付近又はそれ以下の温度に冷却することによつてコアセルベーション（析・液）化することが出来る。

このようにして得られた組成物はついで、ダイ方式など従来公知の方法により熱風雰囲気（乾式成型）あるいは凝固浴中（湿式成型）に押し出し成膜される。熱風雰囲気中に押し出す乾式成膜法においては、その温度は実質的に溶媒が蒸発しうる温度であれば差し支えないが、特に80℃～400℃が良い。250℃以上の高温の場合には、一部溶媒の分解などにより得られるフィルムが着色があるので、不活性ガス例えば窒素、アルゴン等を用いることが好ましい。湿式成型法において使用される凝固浴は、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ブロピレングリコール、グリセリン等の1価あるいは多価アルコール及びその水溶液、アミド系溶媒の水溶液、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化マグネ

シウム、硝酸カルシウム等の無機塩の水溶液又はこれらの塩とアミド系溶媒、水との3成分からなる組成液等があげられるが、ここに記載されたものに限られるものではない。実質的に重合体を溶解せず、かつ、本発明の組成物を形成しているこの重合体の溶媒あるいは非溶媒に相溶性のものであればよく、特に、経済上あるいは取扱い操作上から、水又は無機塩の水溶液又は無機塩-アミド系溶媒水溶液がよい。

このようにして成型されたフィルムは、乾式又は湿式いずれの方法で得られたものも、溶媒又は非溶媒等を含んでいるため、水洗工程によって洗浄されたのち実用に供されるが、必要な場合には力学的性質を向上する目的で、得られたフィルムを延伸及び／又は熱処理がほどこされる。

熱処理の条件は重合体の種類、用途等により異なるが、加熱によつてかかるフィルムは数パーセント収縮を起すので、熱処理は、フィルムを緊張下に150℃以上で行うかまたはたて方向、よこ方向、又はたて、よこ両方向に延伸しながら行う方法が好ましい。加熱は熱板加熱、氛围気加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱などのいずれの方法でも良いが、特に250℃以上の高温で処理する場合には熱劣化を防ぐ為に窒素、アルゴン等の不活性ガス中で行うことが望ましい。

このようにして本発明法によつて得られた多孔性フィルムの孔径は、走査型電子顕微鏡によつて測定されるが、数μ～100μであり、空孔率は次式(1)で測定算出される値で30パーセント以上である。

$$\text{空孔率} = \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_0} \right) \times 100 \% \quad (1)$$

但し、式(1)中 ρ_0 ：フィルム形成する重合体の密度

ρ_f ：得られた多孔性フィルムの見かけ密度

またJIS C 2313の方法により測定される電池用セパレーター膜としての電気抵抗は0.004Ω～1.00Ω/枚、多くの場合0.002Ω/100cm²/枚以下であつて、極めてすぐれたセパレーター膜としての性質を示す。

本発明によつて製造された多孔性フィルムは、前述の電池用セパレーター膜以外の用途として、力学的性質、耐熱、耐薬品性等にすぐれているこ

とから、逆浸透用膜、タンパク質溶液の濃縮、電気透析用膜等として広く使用することが出来る。

次に本発明における主要な測定値について、測定方法の説明、及び実施例によつてより詳細に説明する。

固有粘度：9.5分硫酸中で濃度0.5g/100mlとして30℃で測定した。

引張り強さ：JIS P 8113の方法に準じて引張り強さ： kg/cm^2 及びパーセントで表わした。

電気抵抗：JIS C 2313の方法に準じて行いΩ・100cm²/枚で表わした。

空孔率：重合体の密度と得られたフィルムの見かけ密度より本文中の式により算出パーセントで表わした。

孔径：走査型電子顕微鏡により測定しμあるいはmmで表わした。

耐薬品性：40重量パーセントKOH水溶液30℃、7日間浸漬前後の重量減少をパーセントで表わした。

実施例 1

* 塩化リチウム30gを溶解したN,N-ジメチルアセトアミド820gIC、固有粘度がinh 1.52であるポリメタフェニレンイソフタルアミド180gを加えて溶解した。ついでこの溶液に室温下

5 98.8%の水を添加搅拌し、白濁した組成溶液を得た。この組成溶液をガラス板上に流延し、140℃に設立された熱風循環乾燥器に入れ20分間乾燥したのち、水中に取り出し水洗、乾燥した。得られたフィルムは半透明であった。このフィルム

10 の物性値は次のとおりであり電池用セパレーター膜として極めてすぐれたものであった。

孔 色：0.1~5.0μ

空 孔 率：4.8%

引張り強度： $1.1.3 \text{ kg/cm}^2$

15 引張り伸度：18.8%

電気抵抗： $0.0014 \Omega \cdot 100 \text{ cm}^2/\text{枚}$

耐薬品性：2.5%以下

実施例 2~4

実施例1と同様の方法により、水の添加割合を20 変えてフィルムを製造した。その結果を表1に示した。

表 1

実施例番号	DMAcに対する水の添加割合%	孔 径 (μ)	空孔率	耐薬品性	電気抵抗 Ω・100cm ² /枚
2	3	0.005~0.01	37	2.5%以下	0.0025
3	5	0.01~0.10	42	"	0.0019
1	12.5	0.1~5.0	48	"	0.0014
4	22	10~60	51	"	0.000?
比較例	35	重合体が沈殿析出し、フィルムは製造出来なかつた。			

実施例 5

実施例3と全く同様の方法により、非溶剂としてエタノール9.88gを加えた溶液を調製し、多孔性フィルムを得た。このフィルムの物性は次の通りであつた。

孔 径：0.05~3.0μ

空 孔 率：4.9%

引張り強度： 9.3 kg/cm^2

引張り伸度：16.4%

電気抵抗： $0.0016 \Omega \cdot 100 \text{ cm}^2/\text{枚}$

実施例 6

実施例1で得られたフィルムを300℃、2分間N₂気流中で緊張下に熱処理を行つたところ、フィルムの引張り強度は 15.3 kg/cm^2 、伸度7.3%であつた。

実施例 7

固有粘度1.48のポリメタフェニレンイソフタルアミド45.0gを、N-メチル-2-ピロリドン198ml at 90℃の温度を保つて熱溶解した。得られた透明な溶液を10℃まで冷却することによって失透した組成溶液を得た。溶液の粘度は2850ボイス(10℃)であつた。この溶液を

11

12

実施例1と同様にガラス板上に流延し、一方は実施例1と同時に熱風乾燥機で乾式成型し、他方は濃度3.5重量パーセントの塩化カルシウム水溶液*

*に投じ湿式成型した。それぞれ得られたフィルムを水洗乾燥した。得られたフィルムの物性を表2に示した。

表 2

成型法	引張り強度	引張り伸度	孔 径 (μ)	空孔率	電気抵抗 $\Omega \cdot 100$ cm/枚
乾式法	14.7 Kg/cm ²	13.9%	0.001 ~ 0.01	32	0.0031
湿式法	10.3	24.5	0.02 ~ 0.5	53	0.0006

実施例 8

トリメリット酸無水物クロライドと4,4'-ジアミノジフェニルメタンとの溶液重合によつて得られた固有粘度 η_{inh} 1.17のポリアミドイドを実施例1と同様にして溶液を調製し、乾式法により多孔性フィルムを得た。得られたフィルムは淡黄色の半透明であり、物性は次の通りであつた。

孔 径 : 0.05 ~ 0.5 μ

空 孔 率 : 43%

引張り強度 : 9.4 Kg/cm²

引張り伸度 : 7.9%

電 気 抵 抗 : 0.0025 Ω · 100 cm/枚

耐 薬 品 性 : 3.4% 以下

実施例 9

500 mg の N,N-ジメチルアセトアミド中に 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 5.35 g 及びパラフェニレンジアミン 3.2 g を溶解し、これに粉末状のイソフタル酸ジクロライド 6.09 g を一時に加えて重合反応を行つた。得られた重合体溶液の一部を、ミキサー中で攪拌されている水中にとり、重合体を得た。この重合体の固有粘度 η_{inh} は 1.87 を示した。残りの重合体溶液に水酸化カルシウムを加えて重合反応中に副生し、塩酸を中和後、溶液の N,N-ジメチルアセトアミドに対して、7.5 重量パーセントの水を添加攪拌した。この溶液を塗付し、実施例1と同様にして多孔性フィルムを得た。このフィルムの物性は次の通りであつた。

孔 径 : 0.003 ~ 0.01 μ

空 孔 率 : 41%

引張り強度 : 12.5 Kg/cm²

引張り伸度 : 17.3%

電 气 抵 抗 : 0.0018 Ω · 100 cm/枚

耐 药 品 性 : 2.0% 以下

実施例 10

1000 mg の N-メチル-2-ピロリドンに塩化カルシウム 3.33 g 及びパラフェニレンジアミン 16.2 g を溶解し、0°C に冷却した。ついで、粉末状のテレフタル酸ジクロライド 3.15 g を一時に加えて重合させた。得られた重合体溶液の一部を実施例9と同様の処理を行つて固有粘度 η_{inh} を測定した。 η_{inh} は 3.81 であった。残りの重合体溶液に非溶媒として水を、N-メチル-2-ピロリドンに対して 8.5 重量パーセントとなるように加えて搅拌した。この溶液から実施例1と同様の方法により乾式成型を行い、黄色半透明の多孔性フィルムを得た。

このフィルムの孔径は 0.005 ~ 0.01 μ であり、空孔率は 43.5% であった。

実施例 11

固有粘度 1.63 のポリメタフェニレンイソフタルアミド及び実施例9で用いられたものと同一のポリアミド共重合体(固有粘度 η_{inh} 1.72)の等量混合物を、9.5 パーセント硫酸に濃度が 1.8 重量パーセントとなるようにとかし、ついで溶媒が 8.5 パーセント硫酸となるように水を加えた。

ついでこの溶液をガラス板上に流延したものと 3.0 パーセント濃度の希硫酸に対して 1.0 重量パーセント濃度となるように硫酸ナトリウムを溶解し調製した模様浴中に投じて湿式成型膜を得た。このフィルムの物性は次の通りであつた。

孔 径 : 0.01 ~ 1.0 μ

空 孔 率 : 47%

(7)

特公 昭59-36939

13

引張り強度: 7.1 Kg/mm²

引張り伸び: 15.3 %

電気抵抗: 0.001Ω・100cm/枚

実施例 12

固有粘度 4.38 のポリバラフェニレンテレフタルアミドを、9.9.8 パーセント硫酸に濃度が 1.2 重量パーセントとなるように 60°C で溶解した。この混合物の硫酸溶液は光学異方性を示した。ついで 60°C に保つたまま徐々に水を加えて、9.6

14

パーセント濃度となるように調製した。この溶液から実施例 11 と同様の操作により多孔性フィルムを得た。

このフィルムの物性は次の通りであった。

孔 径: 0.005 ~ 0.1 μ

空 孔 率: 44 %

引張り強度: 18.3 Kg/mm²

引張り伸び: 5.2 %

電気抵抗: 0.0015Ω・100cm/枚